

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication :

2 831 546

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

01 14134

⑤① Int Cl⁷ : C 08 L 33/12, C 08 L 33/24, G 11 B 7/0037 // (C 08 L 33/12, 53:00) (C 08 L 33/24, 53:00)

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 31.10.01.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 02.05.03 Bulletin 03/18.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : ATOFINA Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : EDERLE YANNICK, MEUNIER GILLES et GÉRARD PIERRE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) :

⑤④ MATERIAU POLYMERE THERMOPLASTIQUE POUR SUPPORTS D'ENREGISTREMENT D'INFORMATIONS AUDIO ET/OU OPTIQUES.

⑤⑦ Les matériaux polymères thermoplastiques comprennent en poids, (a) 60 à 95%, de préférence 70 à 85% de résine thermoplastique choisie parmi (1) un homopolymère de méthacrylate de méthyle, (2) un copolymère contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle, (3) un mélange de l'homopolymère (1) et/ou du copolymère (2) avec un copolymère de styrène substitué ou non et d'au moins un monomère choisi parmi le (méth) acrylonitrile, l'anhydride maléique et les maléimides ou (4) un polymère glutarimide, éventuellement en mélange avec un copolymère de styrène substitué ou non et de (méth) acrylonitrile et (b) 5 à 40%, de préférence 15 à 30%, d'au moins un composé modifiant choc se présentant sous la forme de particules d'une dimension moyenne comprise entre 10 et 200nm, de préférence comprise entre 40 et 150nm.

Application à la fabrication de disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques tels que CD et DVD.

FR 2 831 546 - A1



DESCRIPTION

L'invention est relative à un matériau polymère thermoplastique utile, notamment, pour fabriquer des disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques, en particulier des disques audio (CD) et DVD (digital video disc).

Par « matériau polymère thermoplastique » au sens de l'invention, on entend particulièrement un matériau à base de résine (co)polymère méthacrylique thermoplastique, c'est-à-dire d'homopolymère du méthacrylate de méthyle ou de copolymère contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle ou bien résultant de la modification chimique du (co)polymère méthacrylique, par exemple par imidation.

L'homopolymère du méthacrylate de méthyle et les copolymères méthacryliques contenant majoritairement des motifs méthacrylate de méthyle sont des polymères thermoplastiques de plus en plus utilisés en raison de leurs propriétés optiques exceptionnelles (brillance, transparence très élevée avec au moins 90 % de transmission lumineuse dans le visible), leur tenue au vieillissement, à la corrosion et aux agents atmosphériques. En outre, ces polymères et copolymères, ci-après appelés (co)polymères, présentent un certain intérêt pour les disques moulés utiles pour fabriquer des supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques par suite d'une part, de leur faible biréfringence (faible indice de double réfraction) et d'autre part, de leur haute fluidité qui permet, notamment, l'obtention de disques par des techniques classiques de moulage par injection ou injection-compression et une duplication précise des « pits » (cavités à géométrie réduite) des matrices.

Ces (co)polymères méthacryliques thermoplastiques, du fait qu'ils sont fragiles, sont susceptibles de se casser pendant les diverses phases de leur transformation ainsi que pendant leur transport et leur utilisation. En particulier, on a noté que les disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques obtenus à partir de ces polymères peuvent présenter des fissurations qui se forment à partir du centre des disques lors de leur fabrication et de leur manipulation pendant cette fabrication et pendant leur utilisation, en particulier lors de leur rangement dans des boîtes.

Il est connu, pour améliorer la résistance au choc de ces (co)polymères méthacryliques, de leur ajouter des composés renforceurs choc. Cependant, si la résistance à la fissuration est nettement améliorée, les résultats ne sont pas encore satisfaisants puisque il n'est plus possible d'obtenir une duplication correcte des « pits ».

Dans la présente invention, on recherche donc des matériaux à base de polymère thermoplastique qui permettent de fabriquer des disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques qui soient résistants à la fissuration tout en conservant les propriétés nécessaires à ce type de produits, notamment la capacité de dupliquer correctement les « pits », sans oublier la transparence et la biréfringence.

Les matériaux polymères thermoplastiques, selon l'invention, comprennent en poids, (a) 60 à 95%, de préférence 70 à 85% de résine thermoplastique choisie parmi (1) un homopolymère de méthacrylate de méthyle, (2) un copolymère contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle, (3) un mélange de l'homopolymère (1) et/ou du copolymère (2) avec un copolymère de styrène substitué ou non et d'au moins un monomère choisi parmi le (méth)acrylonitrile, l'anhydride maléique et les maléimides ou (4) un polymère glutarimide, éventuellement en mélange avec un copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile et (b) 5 à 40%, de préférence 15 à 30%, d'au moins un composé modifiant choc se présentant sous la forme de particules d'une dimension moyenne comprise entre 10 et 200nm, de préférence comprise entre 40 et 150nm.

La résine thermoplastique (a) peut être formée d'homopolymère de méthacrylate de méthyle (1) et/ou de copolymère (2) contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle. Ces (co)polymères (1) et (2) comprennent de 51 à 100%, de préférence de 80 à 99% en poids de motifs méthacrylate de méthyle et de 0 à 49%, de préférence 1 à 20% en poids de motifs dérivant de comonomères à insaturation monoéthylénique copolymérisables avec le méthacrylate de méthyle.

Pour former le copolymère (2), le monomère méthacrylate de méthyle peut se polymériser avec un ou plusieurs comonomères. Le(s) comonomère(s) à insaturation monoéthylénique copolymérisable(s) avec le monomère méthacrylate de méthyle est (sont) notamment choisi(s) parmi les monomères acryliques, méthacryliques, maléimides, anhydride maléique et styrène.

Comme monomères acryliques, on peut citer les acrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 10 atomes de carbone (comme l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, de 2-éthylhexyle, d'isobutyle), les acrylates d'hydroxyalkyle ou d'alkoxyalkyle, dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone, l'acrylamide, l'acrylonitrile.

Comme monomères méthacryliques, on peut citer les méthacrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 2 à 10 atomes de carbone (comme le méthacrylate d'éthyle,

d'isobutyle, de butyle secondaire, de butyle tertiaire), le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylonitrile, les méthacrylates d'hydroxyalkyle ou d'alcoxyalkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone.

Comme monomères maléimides, on peut citer le N-cyclohexylmaléimide ou le N-isopropylmaléimide.

La résine thermoplastique (a) peut aussi être formée d'un mélange (3) comprenant, en poids, 60 à 97%, de préférence 70 à 95%, d'homopolymère de méthacrylate de méthyle (1) et/ou de copolymère (2) contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle et 3 à 40%, de préférence 5 à 30%, de copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile et/ou d'un copolymère de styrène substitué ou non et d'anhydride maléique (SMA) et/ou de copolymère de styrène substitué ou non et de maléimide.

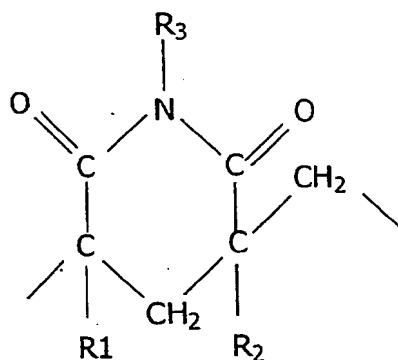
Le copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile est avantageusement formé, en poids, de 8 à 35% de (méth)acrylonitrile et de 65 à 92% de styrène substitué ou non.

Le copolymère de styrène substitué ou non et d'anhydride maléique (SMA) est avantageusement formé, en poids, de 8 à 33% d'anhydride maléique et de 67 à 92% de styrène substitué ou non.

Le copolymère de styrène substitué ou non et de maléimide, utilisable dans l'invention est avantageusement formé, en poids, de 8 à 21% de maléimides et de 79 à 92% de styrène substitué ou non. Comme maléimides, on peut citer le N-cyclohexylmaléimide ou le N-isopropylmaléimide.

Comme styrène substitué de ces copolymères, on peut utiliser les monomères alpha-méthylstyrène, monochlorostyrène et tert-butylstyrène.

La résine thermoplastique (a) peut aussi être constituée par un polymère glutarimide (4) comprenant des motifs imide de formule :



dans laquelle les symboles R1, R2 et R3 sont identiques ou différents et peuvent être de l'hydrogène ou un groupe alkyle, aryle, alkaryl ou aralkyle substitué ou non ayant de 1 à 20 atomes de carbone. Les substituants peuvent être choisis parmi les atomes d'halogène et les groupes méthyle, éthyle, hydroxyle, méthoxy, éthoxy, carboxyle et éthylcarbonyle. Le degré d'imidation est d'au moins de 40%.

Ces polymères glutarimide, utilisables dans l'invention, sont décrits par exemple dans le brevet US-A-4954574 et le document EP-A-515095.

On peut aussi utiliser, comme résine thermoplastique (a), un mélange de polymères, tel que décrit dans le document EP-A-515095, qui comprend un copolymère à groupements glutarimide et un copolymère de styrène ou styrène substitué et de (méth)acrylonitrile. Le mélange peut comprendre, en poids, de 40 à 85% de polymère glutarimide et de 15 à 60 % de (méth)acrylonitrile.

On utilise avantageusement, comme résine thermoplastique (a), un copolymère (2) contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle. Est particulièrement avantageux, un copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate d'alkyle dans lequel le groupe alkyle a de 1 à 4 atomes de carbone, la quantité d'acrylate d'alkyle représentant jusqu'à 6% en poids du polymère et, de préférence, de 0,5 à 5% et, plus particulièrement, de 0,1 à 3%. De tels copolymères sont décrits dans les documents WO 98/57799 et WO 99/65671.

La résine thermoplastique (a) a, en général, une masse molaire moyenne en masse (Mw), mesurée par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant des étalons d'homopolymère de méthacrylate de méthyle pour la calibration, comprise entre 50000 et 200000g/mol, de préférence 60000 et 140000g/mol.

Les matériaux polymères thermoplastiques, selon l'invention comprennent, en outre, au moins un composé modifiant choc (appelé aussi additif renforçateur choc) dont la

dimension moyenne est comprise entre 10 et 200nm, de préférence comprise entre 40 et 150nm et, en particulier entre 80 et 120nm.

Ces additifs "renforceurs choc" sont des produits à base de matières élastomères. Ces additifs renforceurs choc sont généralement des substances polymères ayant une structure à plusieurs couches, l'une au moins étant constituée par une phase élastomère. Etant donné que c'est la phase élastomère contenue dans l'additif qui confère la résistance au choc, cet additif est ajouté à la matière thermoplastique fragile pour avoir une proportion convenable de l'élastomère.

Le composant renforceur choc (aussi appelé modifiant choc), utile dans l'invention, peut être constitué par un copolymère séquencé comprenant au moins une séquence élastomère résultant de la polymérisation de monomères comme le butadiène, substitué ou non, les acrylates d'alkyle ou d'aralkyle. Ce peut être particulièrement un copolymère biséquencé, comme le poly(butadiène-bloc-méthacrylate de méthyle) ou un copolymère triséquencé comme le poly(styrène-bloc-butadiène-bloc-méthacrylate de méthyle) dans lesquels la phase élastomère polybutadiène représente jusqu'à 50 % environ en poids de la masse du copolymère séquencé. La séquence butadiène peut être non hydrogénée, partiellement ou totalement hydrogénée. Ce peut être aussi un poly (méthacrylate de méthyle – bloc - acrylate de butyle – bloc - méthacrylate de méthyle), des copolyétheresteramides à séquences polyamides et polyéthers, des copolymères à séquences polyester et polyéthers.

Le composant renforceur choc peut aussi être une substance polymère ayant une structure à plusieurs couches, l'une au moins étant constituée par une phase élastomère. Ces substances polymères peuvent ainsi être des particules obtenues par coagulation, par séchage, par pulvérisation ou atomisation d'un latex élastomère. La fabrication de tels latex, utilisés pour le renforcement au choc de matrices thermoplastiques, est bien connue de l'homme de l'art. On sait notamment qu'en modifiant les conditions de fabrication de ces latex, on peut agir sur leur morphologie et, par voie de conséquence, sur leur aptitude à améliorer la résistance au choc et sur leur aptitude à maintenir les propriétés optiques de la matrice à renforcer.

Les différentes morphologies de latex élastomère connues à ce jour pourront être utilisées sans inconvénient dans le cadre de la présente invention. En particulier, on pourra utiliser un latex de morphologie "mou-dur" dont la première phase (ou cœur) est élastomère et dont la phase finale "dure" (ou couche externe) est un thermoplastique fragile. On peut obtenir ces latex en deux étapes, par exemple, dans une première étape, par la

polymérisation en émulsion, en milieu aqueux, en présence d'un amorceur engendrant des radicaux libres et d'un agent émulsifiant, d'au moins un monomère (dit "mou", c'est-à-dire un monomère conduisant à un polymère ayant une température de transition vitreuse inférieure à 25°C) devant constituer la phase élastomère, choisi par exemple parmi des monomères comme le butadiène, substitué ou non, et les acrylates d'alkyle ou d'aralkyle dans lesquels le groupe alkyle a de 1 à 15 atomes de carbone et, dans une deuxième étape, par la polymérisation aussi en émulsion, en présence du polymère de la première étape, d'au moins un monomère devant constituer une phase "dure" compatible avec le polymère thermoplastique fragile (matrice) dont on veut améliorer la résistance au choc. Ce ou ces monomères (dits "durs", c'est-à-dire des monomères conduisant à un polymère ayant une température de transition vitreuse supérieure ou égale à 25°C) peuvent être choisis par exemple parmi les méthacrylates d'alkyle dans lesquels le groupe alkyle comprend de 1 à 4 atomes de carbone, les monomères vinylaromatiques comme le styrène et les styrènes substitués, les monomères acrylonitrile et méthacrylonitrile. La phase "dure" peut aussi être obtenue à partir d'un mélange de monomères dur(s) précédents (en quantité majoritaire) et de comonomère(s) à insaturation éthylénique, comme un acrylate d'alkyle inférieur ou l'acide (méth)acrylique.

Eventuellement, la polymérisation des monomères ne constituant pas la phase finale "dure" pourra être effectuée en présence d'autres monomères polyfonctionnels à insaturations éthyléniques copolymérisables avec ceux-ci, en particulier des monomères de réticulation et/ou de greffage. Le polymère constituant la phase "dure" finale peut être formé en présence de monomère de réticulation. Comme monomères de réticulation bien connus que l'on peut utiliser, on peut citer les polyacrylates et les polyméthacrylates de polyols, tels que les diacrylates et les diméthacrylates d'alkylène glycol ; comme monomères de greffage utilisables, on peut citer les esters d'allyle, tels que l'acrylate et le méthacrylate d'allyle.

Ainsi, comme décrit au FR-A-2092389, la phase élastomère peut être préparée à partir d'un mélange comprenant en poids, au moins 50 % d'acrylate d'alkyle ou d'aralkyle dans lequel le groupe alkyle a de 1 à 15 atomes de carbone, 0,05 à 5,0 % d'un monomère de réticulation, 0,05 à 5 % de monomères de greffage, 0 à 10 % d'un monomère hydrophile (tel que amides et esters alkyliques hydroxylés d'acide méthacrylique, l'acide (méth)acrylique), le reste étant éventuellement constitué par d'autres monomères copolymérisables à insaturation éthylénique (tel que le styrène) ; la phase thermoplastique fragile finale, polymérisée en présence de la phase élastomère, peut être obtenue à partir

d'un mélange de monomères comprenant au moins 50 % en poids de méthacrylate d'alkyle, la phase élastomère et la phase thermoplastique présentant un degré minimal de rattachement chimique de 20 % environ.

On pourra aussi utiliser un latex de morphologie "dur-mou-dur", dont la première
5 phase (cœur ou noyau), non élastomère, est polymérisée à partir des monomères pouvant constituer la matière (co)polymère méthacrylique à renforcer (a) ou la phase finale "dure" mentionnée précédemment, dont la phase intermédiaire est élastomère, obtenue par exemple à partir des monomères dits "mous" mentionnés précédemment, et dont la phase finale est formée à partir de monomères utilisables pour la matière (co)polymère
10 méthacrylique (a) ou la phase finale "dure" mentionnée précédemment. En particulier, convient un latex tel que décrit dans le brevet US 3793402 qui est formé (1) d'un cœur non élastomère constitué par un copolymère obtenu à partir de 80 à 100 % en poids d'au moins un monomère dit "dur", comme un méthacrylate d'alkyle (alkyle en C1-4), styrène, (méth)acrylonitrile éventuellement associé (0-30 % en poids) à un ou plusieurs
15 comonomères à insaturation éthylénique, comme un (méth)acrylate d'alkyle inférieur (alkyle en C1-4) et l'acide (méth)acrylique, 0 à 10 % en poids d'un monomère polyfonctionnel de réticulation et 0 à 10 % en poids d'un monomère de greffage, tels que ceux mentionnés précédemment, (2) d'une couche intermédiaire élastomère, formée en présence du polymère (1), à partir de 50 à 99,9 % en poids de monomère(s) butadiène, substitué ou non
20 et/ou acrylate d'alkyle dans lequel le groupe alkyle a de 1 à 8 atomes de carbone, de 0 à 49,9 % en poids de comonomère(s) à insaturation éthylénique tels que des (méth)acrylates d'alkyle inférieur (alkyle en C1-4), l'acide (méth)acrylique et le styrène, de 0 à 5 % en poids d'un monomère polyfonctionnel de réticulation et de 0,05 à 5 % en poids d'un monomère de greffage, tels que ceux mentionnés précédemment et (3) d'une couche externe dite "dure"
25 ou de compatibilisation formée, en présence des polymères (1) et (2), à partir de monomères "durs" (méthacrylate d'alkyle en C1-4, styrène, (méth)acrylonitrile) éventuellement associés (0-30 % en poids) à des comonomères à insaturation éthylénique comme un (méth)acrylate d'alkyle inférieur (alkyle en C1-4). En particulier, les différentes phases, cœur (1), couche intermédiaire (2) et couche externe (3) représentent,
30 respectivement, en poids, 10 à 40 %, 20 à 60 % et 10 à 70 % de la masse totale du copolymère de composite tricouches ou (triphases).

On peut aussi utiliser un produit de morphologie mou/dur/mou/dur comme il est décrit dans le document EP-B-270865 qui comprend (1) un noyau central à base d'un élastomère réticulé intimement mélangé à une résine thermoplastique (co)polymère

méthacrylique, (2) une première couche éventuelle de ladite résine greffée sur le noyau central, (3) une deuxième couche d' élastomère réticulé greffé sur ladite première couche ou sur ledit noyau et (4) une troisième couche de résine greffée sur ladite deuxième couche d'élastomère réticulé.

5 D'autres morphologies utilisables sont celles, plus complexes, décrites dans les brevets US-A-4052525 et FR-A-2446296.

Le composant renforçateur choc (b) utilisé dans l'invention se présente, avantageusement, sous forme d'un copolymère composite multi-couches.

10 Le matériau polymère thermoplastique peut éventuellement contenir des additifs usuels, tels que lubrifiant, stabilisant UV, en quantité de 0 % à 1 % en poids par rapport au poids total du matériau.

Les matériaux polymères thermoplastiques, selon l'invention, se trouvent sous forme de granulés permettant la fabrication des disques moulés par injection ou injection-compression.

15 La résine thermoplastique (a), lorsqu'elle est formée par un (co)polymère méthacrylique, peut être obtenue par tout procédé connu, par exemple par polymérisation en suspension ou en masse. Elle peut se trouver sous forme de granulés ou de perles. Les perles sont obtenues par le procédé bien connu de polymérisation en suspension aqueuse du ou des monomère(s) en présence d'un amorceur soluble dans le ou les monomères et
20 d'un agent de suspension. Les granulés peuvent être obtenus à partir de ces perles qui sont fondues en extrudeuse pour former des joncs ; ceux-ci sont ensuite découpés en granulés. Les granulés peuvent aussi être préparés par polymérisation en masse, procédé bien connu, consistant à polymériser le ou les monomère(s) ou bien un sirop de prépolymère dissous dans le ou les monomère(s), en présence d'un amorceur. Le polymère obtenu est forcé en
25 fin de ligne dans une filière pour obtenir des joncs qui sont découpés ensuite en granulés. Pour la préparation des perles et des granulés, on peut aussi ajouter un agent de transfert de chaîne pour contrôler la masse molaire du polymère et, éventuellement d'autres additifs usuels.

30 Les matériaux polymères thermoplastiques selon l'invention peuvent être obtenus par mélange à chaud des granulés et/ou perles de résine thermoplastique (a), en particulier de (co)polymères méthacryliques, d'au moins un composé modifiant choc (b) habituellement sous forme de poudre, et éventuellement d'autres additifs tels que des lubrifiants, stabilisants UV. Ce mélange peut être réalisé dans tout dispositif approprié, par exemple en extrudeuse, généralement à une température de l'ordre de 220°C. Le mélange se trouve

alors sous forme de granulés qui peuvent être utilisés pour fabriquer des disques moulés par injection-compression.

Les disques moulés peuvent être obtenus, par tout procédé connu et en particulier, par moulage par injection ou injection-compression des granulés dans une presse à injecter
5 à une température d'au moins 250°C comme il est décrit dans la demande WO 98/57799.

Ces disques moulés peuvent servir à fabriquer des supports d'enregistrement d'informations audio et/ou optiques, comme les DVD. Les disques DVD sont typiquement obtenus en associant, par l'intermédiaire d'un adhésif, un premier disque moulé métallisé par pulvérisation cathodique et un deuxième disque moulé, éventuellement métallisé.

10 Les exemples suivants illustrent l'invention.

La figure 1 est un schéma représentant une éprouvette, réalisée à partir du matériau polymère thermoplastique, à soumettre à un essai de traction selon le test n°1 décrit ultérieurement pour mesurer la résistance à la fissuration de ladite éprouvette. Sur ce schéma, l'éprouvette est représentée sous la forme d'un rectangle de largeur "L". A mi-
15 longueur de l'éprouvette se trouvent 2 entailles "a". La distance entre les extrémités de ces 2 entailles est égale à $L - 2a$ et correspond à la longueur du « ligament » à rompre.

La figure 2 est un schéma d'un montage permettant la mesure de la résistance à la fissuration d'un disque selon le test n°2 décrit ultérieurement. Sur ce schéma sont représentés un disque (1) dont on veut évaluer la résistance à la fissuration, un poinçon (2)
20 muni de 2 ailettes (3) formant un angle de 30° avec la direction verticale du poinçon, ce poinçon comprenant une extrémité sous la forme d'une bille (4) d'un diamètre de 14 mm. Ce poinçon est placé à proximité du centre du disque en vue de son impact sur cette partie du disque.

Les figures 3 à 5 représentent une vue par microscopie à force atomique de la
25 réplification de « pits » sur des disques DVD obtenus aux exemples 1 et 2 (témoins) et 3 (selon l'invention).

La résistance à la fissuration a été évaluée par les tests suivants :

1) Test sur éprouvette (test n°1) :

Des granulés de matériau polymère thermoplastique obtenus par mélange à chaud de granulés de résine thermoplastique (a) et d'additif modifiant choc (b) ont été étuvés pendant 4 h. à 70°C. Ils ont alors été extrudés sous forme d'une bande à l'aide d'une monovis de type FAIREX, sans puits de dégazage et équipée d'une filière plate appropriée. Les bandes, d'une largeur de 35 mm et 0,6 mm d'épaisseur (E), ont été refroidies par une calandre non thermostatée.

Des échantillons de 90 mm de longueur ont été prélevés à partir des différentes bandes réalisées (dimension de chaque échantillon 90mm x 35mm x 0,6mm). On a ainsi préparé, conformément à la figure 1, des éprouvettes à soumettre à un essai de traction, de longueur égale à 90 mm et de largeur « L » égale à 35 mm, l'épaisseur (E) étant de 0,6 mm.

Réalisation des entailles :

Pour réaliser une entaille dans l'éprouvette, on a usiné, à mi-longueur de l'éprouvette, face à face (voir figure 1) deux entailles « a » effilées. La longueur de fissure, « a », des éprouvettes prêtes à être testées, doit se situer à l'intérieur des limites données par $0,45 \times L/2 \leq a \leq 0,55 \times L/2$. La distance $(L - 2a)$ représente la longueur du « ligament » à rompre.

Puis, on a réalisé une fissure naturelle en forçant légèrement une lame de rasoir neuve placée dans les entailles à l'aide d'une vis micrométrique. L'augmentation de la longueur de la fissure ainsi obtenue (0,1 mm) était supérieure à quatre fois le rayon original de la pointe de l'entaille.

Conditionnement :

L'éprouvette a été ensuite conditionnée pendant 24 heures (à 23°C et 50% d'humidité relative).

Machine d'essai et montage:

Les tests mécaniques ont été réalisés sur une machine d'essais ADHAMEL DY30 de la Société MTS. Pendant l'essai de traction, l'éprouvette a été tenue par l'intermédiaire de deux mors de serrage.

Condition d'essai :

Les essais ont été réalisés à 23°C et à une vitesse d'essai de 10 mm/min. Cinq essais au minimum ont été réalisés pour chaque matériau.

Evaluation de la résistance à la fissuration :

La ténacité à la rupture, G ou résilience, a été calculée à l'aide de l'équation suivante, c'est-à-dire à partir du travail W (effectué jusqu'au moment où la fissure se propage en l'absence de contrainte supplémentaire) divisé par la surface de ligament rompu :

$$5 \quad G = W / (E(L - 2a)) \quad \text{exprimée en kJ/m}^2$$

où

W est le travail effectué (aire sous la courbe Force-déplacement)

E est l'épaisseur de l'éprouvette

(L - 2a) est la longueur du ligament rompu.

10 2) Test sur disques DVD (test n°2)

La résistance à la fissuration, mesurée sur les disques DVD, a été mesurée en utilisant une machine d'essais MTS 831 de la Société MTS selon le principe représenté à la figure 2.

Machine d'essai et montage:

15 Lors de l'essai de fissuration, le disque (1), d'un diamètre de 108 mm, a été maintenu entre quatre points d'appui diamétralement opposés (non représentés sur le schéma) et a été sollicité en son centre par l'intermédiaire du poinçon (2).

Condition d'essai :

Les essais ont été réalisés à 23°C et à une vitesse d'essai de 10 mm/min. Cinq essais au minimum ont été réalisés pour chaque matériau.

20 Evaluation de la résistance à la fissuration :

La résistance à la fissuration a été calculée à partir du travail W effectué jusqu'au moment où une fissure se propage, en l'absence de contrainte supplémentaire, à partir du centre du disque. W, exprimé en mJ, représente le travail effectué (aire sous la courbe Force-déplacement).

25 Exemple 1 : témoin

On a utilisé des granulés du copolymère méthacrylate de méthyle – acrylate d'éthyle (97%/3% en poids) de masse molaire moyenne en masse 75.000 g/mol. On a extrudé ces granulés en bande de 35 mm de largeur et 0,6 mm d'épaisseur en utilisant une extrudeuse monovis de type FAIREX, et équipée d'une filière plate appropriée. On a prélevé des échantillons de 90 mm de longueur. L'indice de réfraction était de 1,49.

On a évalué la ténacité à la rupture (G) suivant le test n°1 de fissuration mentionné précédemment. Elle était de $1,71 \pm 0,26 \text{ kJ/m}^2$.

On a ensuite injecté ces granulés sur une ligne de fabrication de disques vidéo (DVD) de la Société Singulus. L'épaisseur du DVD était de 1,2 mm. La résistance à la fissuration, mesurée

d'après le test n°2 de résistance à la fissuration sur DVD, était de $14\text{mJ} \pm 3$. La réplication des « pits » a été vérifiée par microscopie à force atomique. La réplication est excellente (voir figure 3).

Exemple 2 : témoin

- 5 Dans un co-malaxeur BUSS 11D muni d'un doseur pondéral, on a mélangé, en extrudeuse à une température de l'ordre de 220°C , 77 parties en poids de granulés d'un copolymère méthacrylate de méthyle – acrylate d'éthyle (97/3 % en poids) de masse molaire moyenne en masse 75.000 g/mol et 23 parties en poids du modifiant choc sous forme de poudre suivant :
- 10 Ce modifiant choc était sous forme de granulés à tricouche ayant la composition décrite à l'exemple 2 de l' USP 3793402 , c'est-à-dire :
- un cœur formé d'un copolymère de méthacrylate de méthyle (99,8%) et de méthacrylate d'allyle (0,2%),
- une couche intermédiaire formée de copolymère d'acrylate de butyle (79,4%), de styrène (18,6%) et de méthacrylate d'allyle (0,2%) et
- 15 une couche externe formée de copolymère de méthacrylate de méthyle (96%) et d'acrylate d'éthyle (4%),
- la répartition, en poids, du cœur, de la couche intermédiaire et de la couche externe étant respectivement de 30%, 50% et 20%.
- 20 La dimension moyenne de la poudre de modifiant choc était de 300nm. L'indice de réfraction était de 1,49.
- Les granulés obtenus ont été extrudés en bande comme à l'exemple 1.
- On a évalué la tenacité à la rupture **G** suivant le test n°1 de fissuration mentionné précédemment. Elle était de $20,13 \pm 4,35 \text{ KJ/m}^2$.
- 25 On a ensuite injecté ces granulés sur une ligne de fabrication de disques vidéo (DVD) de la Société Singulus. L'épaisseur du DVD était de 1,2 mm. La résistance à la fissuration, mesurée d'après le test n°2 de résistance à la fissuration sur DVD, était de $108 \text{ mJ} \pm 15$. La réplication des « pits » a été vérifiée par microscopie à force atomique. La réplication est très mauvaise (voir figure 4).
- 30 Exemple 3 : selon l'invention
- Dans un co-malaxeur BUSS 11D muni d'un doseur pondéral, on a mélangé, en extrudeuse à une température de l'ordre de 220°C , 80 parties en poids de granulés d'un copolymère méthacrylate de méthyle – acrylate d'éthyle (97/3 % en poids) de masse molaire moyenne en masse 75.000 g/mol et 20 parties en poids du modifiant choc sous forme de poudre.

Le modifiant choc était un composé bi-couche : cœur mou / écorce dure (70%/30% en poids) dans lequel le cœur était constitué par un copolymère acrylate de butyle / butadiène (48%/52% en poids) et l'écorce était constituée par un copolymère méthacrylate de méthyle/ acrylate d'éthyle (96%/4% en poids). La dimension moyenne était de 100nm.

5 L'indice de réfraction était de 1,49.

Les granulés obtenus ont été extrudés en bande comme à l'exemple 1.

On a évalué la tenacité à la rupture G suivant le test n°1 de fissuration mentionné précédemment. Elle était de $57,10 \pm 6,48$ KJ/m².

10 On a ensuite injecté ces granulés sur une ligne de fabrication de disques vidéo (DVD) de la Société Singulus. L'épaisseur du DVD était de 1,2 mm. La résistance à la fissuration, mesurée d'après le test n°2 de résistance à la fissuration sur DVD, était de $945 \text{ mJ} \pm 140$. La réplication des « pits » a été vérifiée par microscopie à force atomique. La réplication était excellente (voir figure 5).

15

REVENDICATIONS

1. Matériau polymère thermoplastique comprenant en poids,

- 5 (a) 60 à 95%, de préférence 70 à 85% de résine thermoplastique choisie parmi (1) un homopolymère de méthacrylate de méthyle, (2) un copolymère contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle, (3) un mélange de l'homopolymère (1) et/ou du copolymère (2) avec un copolymère de styrène substitué ou non et d'au moins un monomère choisi parmi le (méth)acrylonitrile, l'anhydride maléique et les maléimides ou (4) un polymère glutarimide, éventuellement en mélange avec un copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile et
- 10 (b) 5 à 40%, de préférence 15 à 30%, d'au moins un composé modifiant choc se présentant sous la forme de particules d'une dimension moyenne comprise entre 10 et 200nm, de préférence comprise entre 40 et 150nm.

15 2. Matériau selon la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère (2) contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle est formé de 51 à 100%, de préférence de 80 à 99% en poids de motifs méthacrylate de méthyle et de 0 à 49%, de préférence 1 à 20% en poids de motifs dérivant de comonomères

20 à insaturation monoéthylénique copolymérisables avec le méthacrylate de méthyle.

25 3. Matériau selon la revendication 2, caractérisée en ce que le ou les comonomère(s) à insaturation monoéthylénique sont choisis parmi des monomères acryliques, méthacryliques, maléimides, anhydride maléique et styrène.

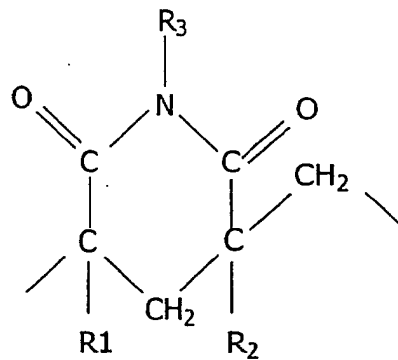
30 4. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine thermoplastique (a) est un mélange (3) comprenant, en poids, 60 à 97%, de préférence 70 à 95%, d'homopolymère de méthacrylate de méthyle (1) et/ou de copolymère (2) contenant majoritairement des motifs dérivant du monomère méthacrylate de méthyle et 3 à 40%, de préférence 5 à 30%, de copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile et/ou d'un copolymère de styrène substitué ou non et d'anhydride maléique (SMA) et/ou de copolymère de styrène substitué ou non et de maléimide.

5. Matériau selon la revendication 4, caractérisé en ce que le copolymère de styrène substitué ou non et de (méth)acrylonitrile est formé, en poids, de 8 à 35% de (méth)acrylonitrile et de 65 à 92% de styrène substitué ou non.

5 6. Matériau selon la revendication 4, caractérisé en ce que le copolymère de styrène substitué ou non et d'anhydride maléique (SMA) est formé, en poids, de 8 à 33% d'anhydride maléique et de 67 à 92% de styrène substitué ou non.

7. Matériau selon la revendication 4, caractérisé en ce que le copolymère styrène substitué ou non et de maléimide est formé, en poids, de 8 à 21% de maléimides et de 79 à 92% de styrène substitué ou non.

8. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine thermoplastique (a) est un polymère glutarimide (4) comprenant des motifs imide de formule :



dans laquelle les symboles R1, R2 et R3 sont identiques ou différents et peuvent être de l'hydrogène ou un groupe alkyle, aryle, alkaryle ou aralkyle substitué ou non ayant de 1 à 20 atomes de carbone, le degré d'imidation étant d'au moins 40%.

20

9. Matériau selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le composé modifiant choc (b) est un copolymère séquencé comprenant au moins une séquence élastomère ou un copolymère composite multicouche comprenant au moins une couche élastomère.

25

10. Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que la séquence élastomère du copolymère séquencé est constituée par un polymère dérivant de monomères butadiène substitué ou non, acrylates d'alkyle ou d'aralkyle.

5 **11.** Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que la couche élastomère du copolymère composite multicouche est formée par un polymère dérivant de monomères butadiène substitué ou non, acrylates d'alkyle ou d'aralkyle, éventuellement de comonomères à insaturation monoéthylénique, de monomères de réticulation et/ou de greffage.

10

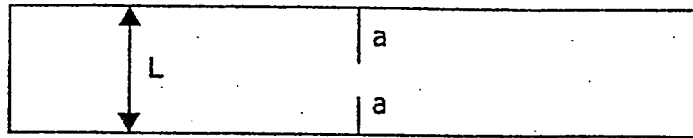
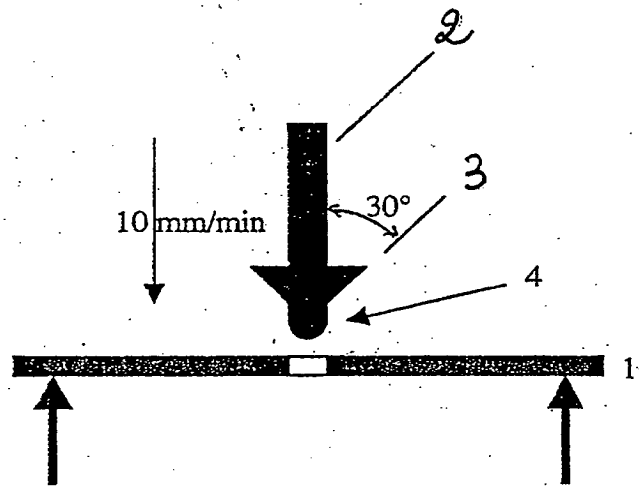
12. Matériau selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de granulés.

15 **13.** Procédé de fabrication de matériau polymère thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 12, sous forme de granulés par mélange à chaud d'au moins la résine polymère thermoplastique (a) et le composé modifiant choc (b).

20

14. Disques moulés obtenus par injection ou injection-compression de matériau polymère thermoplastique selon l'une des revendications 1 à 13.

15. Disques moulés pour supports d'enregistrement d'informations optiques obtenus en associant, par l'intermédiaire d'un adhésif, deux disques moulés selon la revendication 14, au moins un des disques moulés étant métallisés.

1/4Figure 1Figure 2

2/4

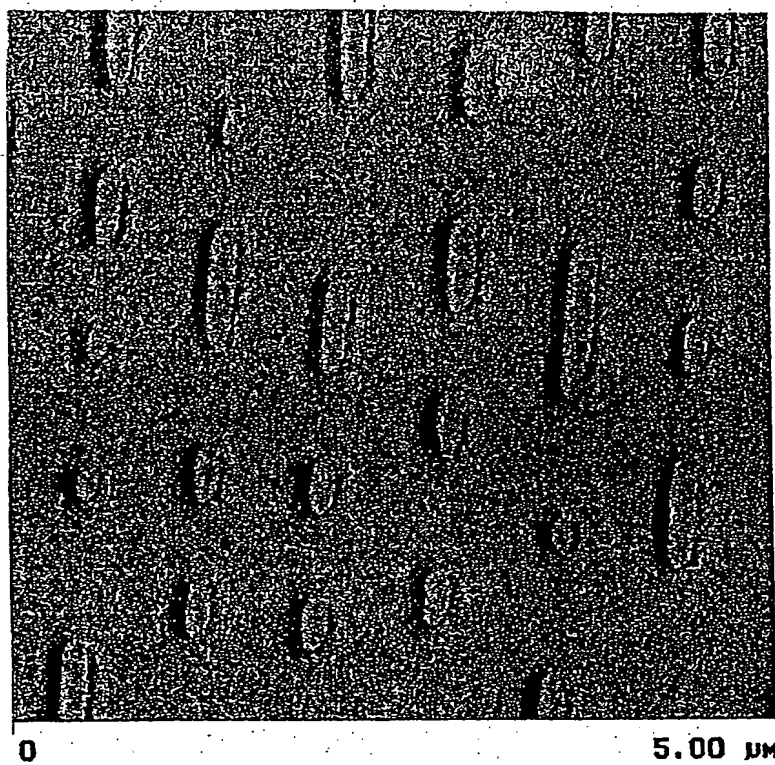


Figure 3

3/4

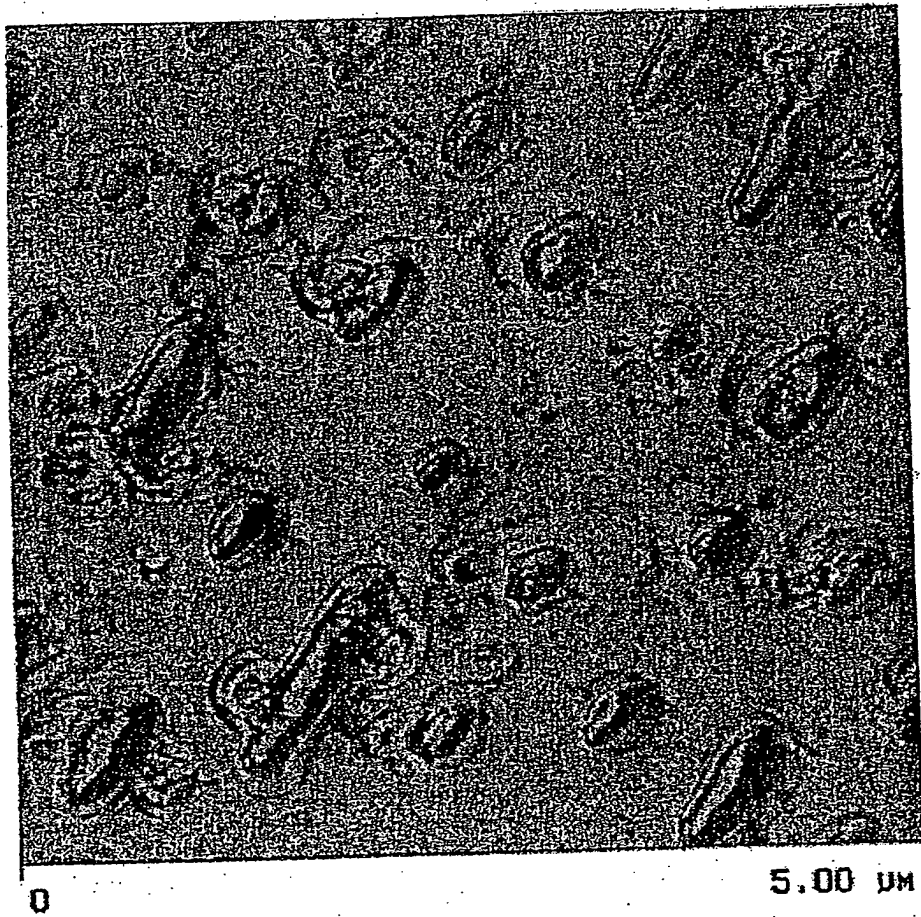


Figure 4

4/4

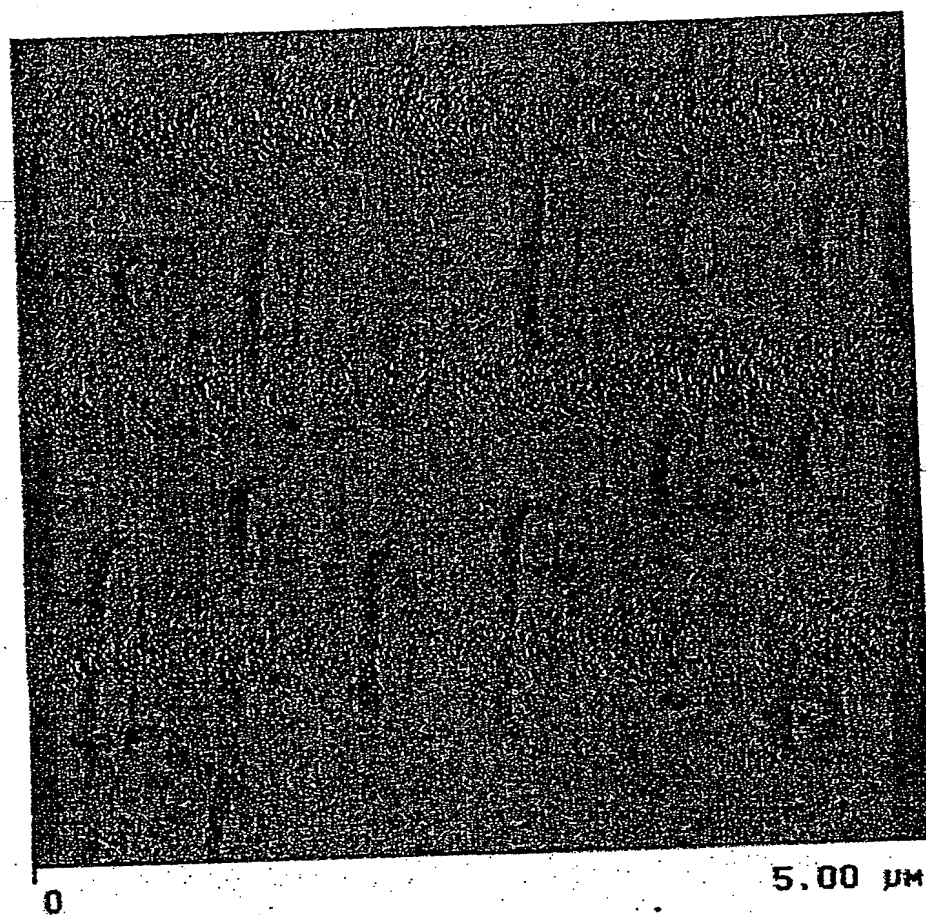


Figure 5



2831546

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 610717
FR 0114134

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	DE 21 16 653 A (ROHM & HAAS) 28 octobre 1971 (1971-10-28) * exemple 8 *	1-3, 9, 11	C08L33/12 C08L33/24 G11B7/003
X	US 4 108 923 A (MAST WILLIAM C ET AL) 22 août 1978 (1978-08-22) * colonne 2, ligne 41; revendications; exemples *	1, 2, 9	
X	WROTECKI C; HEIM P; GAILLARD P: " ***RUBBER*** ***TOUGHENING*** OF ***PMMA***." REINFORCEMENT, IMPACT MODIFICATION AND NUCLEATION OF POLYMERS, 1990, pages 47-53, XP000400772 Editor(s): SPE, South Texas Section; SPE, Polymer Modifiers & Additives Div., Houston, Tx., 25th-27th Feb. 1990 * figures 1, 2; exemples *	1, 2, 9, 11	
X	EP 0 571 918 A (SUMITOMO CHEMICAL CO) 1 décembre 1993 (1993-12-01) * revendications; exemple 9 *	1, 2, 9, 11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C08L G11B
X	EP 0 786 494 A (ATOHAAS HOLDING CV) 30 juillet 1997 (1997-07-30) * exemples 6-8 *	1, 2, 9, 11-14	
X	JP 63 081151 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 12 avril 1988 (1988-04-12) * tableau 1 *	1, 2, 9, 11	
X	JP 02 045553 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 15 février 1990 (1990-02-15) * tableau 1 *	1, 2, 9, 11	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 juillet 2002		Schueler, D	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0114134 FA 610717**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 01-07-2002
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 2116653	A	28-10-1971	BE 763809 A1	06-09-1971
			DE 2116653 A1	28-10-1971
			ES 390494 A1	16-05-1974
			ES 390495 A1	16-05-1974
			FR 2092389 A5	21-01-1972
			FR 2159882 A6	22-06-1973
			GB 1340025 A	05-12-1973
			GB 1305499 A	31-01-1973
			IL 36596 A	25-11-1975
			MY 16374 A	31-12-1974
			NL 7104937 A	15-10-1971
			NL 7104940 A	15-10-1971
			SE 382819 B	16-02-1976
			US 3808180 A	30-04-1974
			ZA 7102265 A	31-05-1972
US 4108923	A	22-08-1978	AUCUN	
EP 0571918	A	01-12-1993	JP 6041387 A	15-02-1994
			DE 69323793 D1	15-04-1999
			DE 69323793 T2	22-07-1999
			EP 0571918 A2	01-12-1993
			US 5324781 A	28-06-1994
EP 0786494	A	30-07-1997	FR 2743078 A1	04-07-1997
			CA 2194092 A1	29-06-1997
			EP 0786494 A2	30-07-1997
			JP 9194671 A	29-07-1997
			PL 317699 A1	07-07-1997
			TR 970559 A2	21-07-1997
			US 6383516 B1	07-05-2002
JP 63081151	A	12-04-1988	JP 2063723 C	24-06-1996
			JP 7098883 B	25-10-1995
JP 02045553	A	15-02-1990	JP 2767041 B2	18-06-1998

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

THIS PAGE BLANK (USPTO,